

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-138067**

(43)Date of publication of application : **14.05.2002**

(51)Int.Cl.

C07C 67/08
C07C 69/003
C07C 69/013
C07C 69/753
// C07B 61/00

(21)Application number : **2001-241511**

(71)Applicant : **HONSHU CHEM IND CO LTD**

(22)Date of filing : **09.08.2001**

(72)Inventor : **MIYAGI SACHIKO
MAEDA MASAYUKI
KAWANO SEIJI
SHIOMI TAIICHI**

(30)Priority

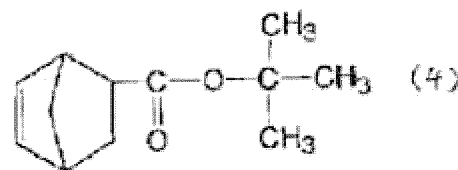
Priority number : **2000250642** Priority date : **22.08.2000** Priority country : **JP**

(54) METHOD FOR PRODUCING MONOCARBOXYLIC ACID TERTIARY-ALKYL ESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a monocarboxylic acid tertiary- alkyl ester with a high purity and in high yield.

SOLUTION: Monocarboxylic acid tertiary alkyl ester expressed by formula (1) (R1 represents a hydrocarbon group; and R2 represents a tertiary saturated hydrocarbon group) is obtained by sequentially adding an esterifying agent having a monovalent acid group to a mixed solution comprising a monocarboxylic acid and a tertiary alcohol. A halogenated aromatic sulfonyl is used for the esterifying agent and an amide is used for catalyst. The concrete example of formula 1 is a compound expressed by formula (4).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-138067

(P2002-138067A)

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
C 0 7 C	67/08	C 0 7 C	67/08	4 H 0 0 6
	69/003		69/003	D 4 H 0 3 9
	69/013		69/013	D
	69/753		69/753	C
				Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2001-241511(P2001-241511)	(71) 出願人	000243272 本州化学工業株式会社 東京都中央区京橋1丁目1番1号
(22) 出願日	平成13年8月9日(2001.8.9)	(72) 発明者	宮城 佐知子 和歌山県和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社内総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-250642(P2000-250642)	(72) 発明者	前田 昌之 和歌山県和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社内総合研究所内
(32) 優先日	平成12年8月22日(2000.8.22)	(74) 代理人	100105061 弁理士 児玉 喜博
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 モノカルボン酸3級-アルキルエステルの製造方法

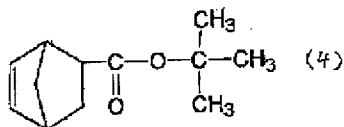
(57) 【要約】 (修正有)

【課 題】 モノカルボン酸3級-アルキルエステルを高純度、高収率で得る方法の提供。

【解決手段】 モノカルボン酸と3級アルコールよりなる混合液に、一価の酸基を有するエステル化剤を逐次添加して一般式1のモノカルボン酸3級アルキルエステルを得る。エステル化剤にハロゲン化芳香族スルホン、触媒にアミド類を使用する。一般式1の化合物の具体例には式4の化合物がある。



(R₁ は炭化水素基を、R₂ は3級飽和炭化水素基を表す。)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】モノカルボン酸と、3級アルコールよりなる混合液中に、触媒の存在下、3級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤を逐次添加することを特徴とする一般式 1 で示されるモノカルボン酸 3 級-アルキルエステルの製造方法。

【化 1】



一般式 1

(式中、 R_1 は炭化水素基を表し、 R_2 は 3 級飽和炭化水素基を表す。)

【請求項 2】3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤が、一般式 2 で示されるハロゲン化芳香族スルホニルである、請求項 1 記載のモノカルボン酸 3 級-アルキルエステルの製造方法。

【化 2】



一般式 2

(式中、 X はハロゲン原子を表し、 Ar はベンゼン環又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル置換ベンゼン環を表す。)

【請求項 3】触媒が 3 級アミド類である、請求項 1 記載のモノカルボン酸 3 級-アルキルエステルの製造方法。

【請求項 4】塩基を共存させてなる、請求項 1 記載のモノカルボン酸 3 級-アルキルエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、モノカルボン酸 3 級-アルキルエステル、例えば t -ブトキシカルボニル置換ノルボルネン誘導体を工業的に容易に、収率よく製造する方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、一般に、製造が困難な、3 級アルコールのモノカルボン酸エステルを、モノカルボン酸と 3 級アルコールより、一段の反応工程で、高収率で製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】モノカルボン酸とアルコールとのエステル化反応は、酸触媒の存在下に、直接エステル化する方法、カルボン酸をハロゲン化した後、アルコールと反応させる方法、或いは、酸性または塩基性触媒の存在下に、エステル交換する方法等により得られることが知られている。しかしながら、これらのエステル化反応は、1 級ないし 2 級アルコールの場合は、容易に進むが、3 級アルコールの場合は、置換基による立体障害のためエステル化反応が進みにくく、またそのカルボカチオンが安定であるため、生成したエステルの解離反応が生じやすい等のため、通常用いられエステル化方法においては、反応が容易に進まず、極めて低収率で、困難である。

【0003】一方、近年、モノカルボン酸 3 級-アルキ

ルエステルは、電子材料等の分野で注目されてきている。例えば t -ブトキシカルボニル置換テトラシクロドデセン類である、テトラシクロ [4. 4. 0. 1.

$2, 5$ 1. $7, 10$] ドデセ-8-エン-3-カルボン酸 t -ブチルエステルは、高集積回路用、特に Ar F エキシマレーザ等の真空紫外領域の露光に好適なレジスト用樹脂の原料として、近年注目されてきている。従来、 t -ブトキシカルボニル置換テトラシクロドデセン類の製造方法としては、 t -ブチルアクリレートとジシクロペンタジエン類のデイルス・アルダー反応により、得られることが知られている。(K.D.Ahn J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 11, No. 3, 499-503 (1998))。

【0004】しかしながら、 t -ブチルアクリレートを原料とする上記の製造方法では、 t -ブトキシカルボニル置換ノルボルネン類が、 t -ブチルアクリレートとジシクロペンタジエン類からデイルス・アルダー反応により容易に高収率で得られるのと異なり、そのデイルス・アルダー反応は、加圧下で、しかも $180 \sim 200^\circ\text{C}$ の高い反応温度での条件が必要であるという問題点がある。また、そのため、反応により生成した t -ブトキシカルボニル置換テトラシクロドデセン類から t -ブチル基が離脱したカルボン酸置換テトラシクロドデセン類ができやすく、またこれが副反応を起こす原因となることもあり、各種の t -ブトキシカルボニル置換ノルボルネン類の副生物が生成するために、収率が低く、また反応生成物から高純度の目的物を得るためには精密蒸留も必要であるという問題点もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、モノカルボン酸 3 級-アルキルエステルの製造の困難性、例えば t -ブトキシカルボニル置換テトラシクロドデセン類の製造方法に於ける上述したような状況に鑑み、3 級アルコールとモノカルボン酸を原料として、工業的に実施容易な製造条件で、しかも高収率、高純度のモノカルボン酸 3 級-アルキルエステル、例えば t -ブトキシカルボニル置換テトラシクロドデセン類及び t -ブトキシカルボニル置換ビシクロヘプトエン類等のモノカルボン酸 3 級-アルキルエステル等の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、モノカルボン酸と、3 級アルコールよりなる混合液中に、触媒の存在下、3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤を逐次添加することを特徴とする下記一般式 1 で示されるモノカルボン酸 3 級-アルキルエステルの製造方法が提供される。

【0007】

【化 3】



一般式 1

(式中、R₁ は炭化水素基を表し、R₂ は3級飽和炭化水素基を表す。)

【0008】本発明の製造法において用いられる、出発原料であるモノカルボン酸としては、炭化水素モノカルボン酸であり、テトラシクロドデセン環、ノルボルネン環等の架橋環炭化水素モノカルボン酸、例えば、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデセー8-エン-3-カルボン酸、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデセー8-エン-3-メチル-3-カルボン酸、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー5-エン-2-カルボン酸、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー5-エン-2-メチル-2-カルボン酸等が挙げられる。

【0009】同様に、フェニル環、ビフェニル環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香環炭化水素モノカルボン酸、例えば安息香酸、P-イソプロピル安息香酸、メチル安息香酸、3-ビフェニルカルボン酸、 α -ナフトエ酸、 β -ナフトエ酸、2-メチル-1-ナフトエ酸、アントラセン-2-カルボン酸等が挙げられる。また、シクロヘキサン環、ビシクロヘキサン環、シクロナフタレン環、トリシクロ [5, 2, 1, 0^{2, 6}] デカン環、スピロ [4, 5] デカン環、等の脂環炭化水素モノカルボン酸、例えばシクロヘキサカルボン酸、2-メチルシクロヘキサカルボン酸、スピロ [4, 5] デカン-1-カルボン酸、ヒドロインダン-1-カルボン酸、デカリン-1-カルボン酸等が挙げられる。さらに、炭素数2~12の脂肪族飽和炭化水素のモノカルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリル酸、ステアリン酸等が挙げられる。

【0010】本発明の製造方法において用いられる3級アルコールとしては、脂肪族飽和炭化水素3級アルコールであり、具体的には、t-ブチルアルコール、t-ペンチルアルコール、t-ヘキシルアルコール、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルアルコール等の脂肪族3級アルコール、1-メチル-1-シクロヘキシルアルコール、1-エチル-1-シクロヘキシルアルコール、1-メチルエチル-1-シクロヘキシルアルコール、1-メチルエチル-1-(4-イソプロピルシクロヘキシル)アルコール等の脂環3級アルコール、1-アダマンチルアルコール、2-メチル-2-アダマンチルアルコール等の架橋環3級アルコール等が挙げられる。

【0011】したがって、本発明の目的物である下記一般式1で示されるモノカルボン酸3級-アルキルエステルとしては、以下の化合物がある。

【0012】

【化4】



一般式 1

(式中、R₁ は炭化水素基を表し、R₂ は3級飽和炭化水素基を表す。)

【0013】例えばテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデセー8-エン-3-カルボン酸-t-ブチルエステル、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデセー8-エン-3-メチル-3-カルボン酸-t-ブチルエステル、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー5-エン-2-カルボン酸-t-ブチルエステル、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー5-エン-2-メチル-2-カルボン酸-t-ブチルエステル、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデセー8-エン-3-カルボン酸-t-ペンチルエステル、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデセー8-エン-3-メチル-3-カルボン酸-t-ペンチルエステル、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー5-エン-2-カルボン酸-t-ペンチルエステル、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー5-エン-2-メチル-2-カルボン酸-t-ペンチルエステル、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデセー8-エン-3-カルボン酸-t-1-エチルシクロヘキシルエステル、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデセー8-エン-3-メチル-3-カルボン酸-t-1-エチルシクロヘキシルエステル、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー5-エン-2-カルボン酸-t-1-エチルシクロヘキシルエステル、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー5-エン-2-メチル-2-カルボン酸-t-1-エチルシクロヘキシルエステル、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデセー8-エン-3-カルボン酸-1-アダマンチルエステル、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデセー8-エン-3-メチル-3-カルボン酸-1-アダマンチルエステル、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー5-エン-2-カルボン酸-1-アダマンチルエステル、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプトー5-エン-2-メチル-2-カルボン酸-1-アダマンチルエステル、安息香酸-t-ブチルエステル、ナフタレン-2-カルボン酸-t-ブチルエステル、3-ビフェニルカルボン酸-t-ブチルエステル、シクロヘキサカルボン酸-t-ブチルエステル、酢酸-t-ブチルエステル、プロピオン酸-t-ブチルエステル、ラウリル酸-t-ブチルエステル等が挙げられる。

【0014】本発明の、一般式1で表されるモノカルボン酸3級-アルキルエステルの製造方法においては、モノカルボン酸と、3級アルコールの混合液中に、触媒の存在下、3級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤を逐次添加し反応させることにより、本発明の目的物である一般式1で示されるモノカルボン酸3級-アルキルエステルを収率良く得ることができる。

【0015】

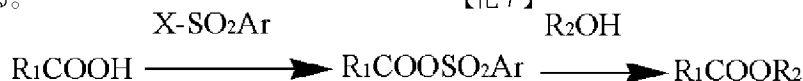
【化5】



一般式 1

(式中、 R_1 は炭化水素基を表し、 R_2 は 3 級飽和炭化水素基を表す。)

【0016】本発明の製造方法においては、モノカルボン酸と、3 級アルコールの混合液中に、3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤を逐次添加して反応を行う。逐次添加方法としては、例えば、モノカルボン酸と、3 級アルコールの混合液中に、上記エステル化剤を、例えば 0.5～10 時間程度かけて、連続して又は分割して添加する。このことは、下記反応式 3 に示すように、本発明の主たる反応と推測される反応は、まず、原料のモノカルボン酸に、例えば下記一般式 2 で示される 3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤が反応し、3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化物が生成する。



反応式 3 (式中、 R_1 、 R_2 は一般式 1 のそれと同じであり、 X 、 Ar は一般式 2 のそれと同じである。)

【0020】本発明の製造方法において、使用する原料のモノカルボン酸は、精製品でも、粗製品でもよいが、好ましくは純度 95% 程度のものが好ましい。本発明の製造方法においては、反応に際し、特定の触媒の共存下に反応を行う事が好ましい。

【0021】使用される触媒としては、3 級アミド類であり、例えば、ジメチルアセトアミド (DMAC)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン等が例示できる。これらの中では、ジメチルアセトアミド (DMAC)、ジメチルホルムアミド (DMF) が好ましく、特にジメチルアセトアミドが好ましい。使用量は、モノカルボン酸に対して 0.01～30 重量部の範囲程度、好ましくは 0.1～5 重量部の範囲である。

【0022】本発明の製造方法においては、3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤としては、例えばスルホニル基、アセチル基又はトリフルオロアセチル基などの一価の酸基を有するエステル化剤であり、具体的には、メタンスルホニルクロライドなどの脂肪族スルホニルクロライド、 P -トルエンスルホン酸クロライドで例示される芳香族スルホニルクロライドなどの下記一般式 2 で示されるハロゲン化芳香族スルホニル、無水酢酸又はトリフルオロ無水酢酸などが挙げられる。これらの中では、下記一般式 2 で示されるハロゲン化芳香族スルホニルが好ましく、 P -トルエンスルホン酸クロライドが特に好ましい。

【0023】

【0017】

【化6】



一般式 2

(式中、 X はハロゲン原子を表し、 Ar はベンゼン環又は炭素数 1～3 のアルキル置換ベンゼン環を表す。)

【0018】この場合、本発明の反応条件下においては、上記一般式 2 で示されるエステル化剤は、混合液中に共存する 3 級アルコールとは殆ど反応しない。次いで、この生成した上記エステル化物と、もう一方の原料である、混合液中に共存する 3 級アルコールとが、エステル交換反応し、2 つの反応が選択的に同時に非平衡的に進行するために、本発明の目的物である前記一般式 1 で示されるモノカルボン酸 3 級-アルキルエステルが、見かけ上、一工程で、高い収率で得られるものと推測される。

【0019】

【化7】



【化8】



一般式 2

(式中、 X はハロゲン原子を、 Ar はベンゼン環又は炭素数 1～3 のアルキル置換ベンゼン環を表す)

【0024】上記エステル化剤の使用量は、通常、原料のモノカルボン酸に対して 100～500 モル%、好ましくは 100～200 モル% が用いられる。本発明の製造方法においては、エステル化反応に際して、通常、3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤から発生する酸を補足する為に、塩基が用いられる。塩基としては、特に限定はされないが、例えばトリエチルアミン、ピリジン、炭酸カリウム等が例示でき、これらのうちではピリジンが好ましい。塩基の使用量は、モノカルボン酸に対して 2.0～50 モル倍の範囲、中でも 2.0～30 モル倍が好ましい。反応温度は、30～80℃ の範囲、好ましくは 40～60℃ の範囲である。反応圧力は、特に制限はないが、通常 100～1000 kPa の範囲、好ましくは 100～300 kPa である。このような反応条件のもとで、反応は、通常 1～20 時間程度で終了する。また、エステル化反応の終点は液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析あるいは、ガスクロマトグラフィー分析等により確認することができる。

【0025】本発明の製造方法においては、通常、モノカルボン酸と 3 級アルコールの混合液に、温度 40～60℃ の加温下において、エステル化剤を、例えば滴下等の方法により逐次添加し、その後さらに反応させること

により行われる。この場合、ジメチルアセトアミド等の触媒は、モノカルボン酸と3級アルコールの混合液ないしエステル化剤の、いずれか一方に全部又は両者に分割添加してもよい。同様に、塩基についても、モノカルボン酸と3級アルコールの混合液ないしエステル化剤の、いずれか一方に全部又は両者に分割添加してもよい。本発明の製造方法においては、原料モノカルボン酸に対する目的物の収率は、通常、40～90モル%程度である。本発明の製造方法においては、反応に際し、溶媒を用いてもよい。溶媒としてはアルコール以外の有機溶媒が好ましく、例えばトルエン等の芳香族溶媒、ケトン類溶媒、エーテル類溶媒等を挙げることが出来る。また、前記の、ジメチルアセトアミド等の触媒あるいはピリジン等の塩基を溶媒として用いても良い。

【0026】本発明の製造方法においては、反応終了後の反応混合物は、例えば、苛性ソーダなどのアルカリ水溶液により中和し、水層を分液除去した後、残った油層中の溶媒を蒸留などで留去することにより、本発明の目的物であるモノカルボン酸t-アルキルエステルの精製物、例えば前記例示化合物のt-ブトキシカルボニルテトラシクロドデセンを得ることができる。

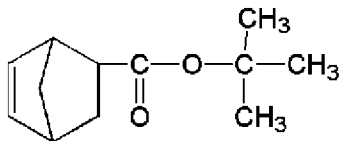
【0027】次に、本発明の製造方法について、実施例でさらに詳細に説明する。なお、実施例中の目的物の純度及び収率は、ガスクロマトグラフィー分析乃至液体クロマトグラフィー分析により算出した。また目的物は、質量分析およびプロトンNMR分析により、同定確認を行った。

【0028】

【実施例1】ノルボルネンカルボン酸t-ブチルエステルの製造

【0029】

【化9】



式4

【0030】攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流コンデンサーを備えた1Lの四ツ口フラスコにビスクロ

(2, 2, 1)ヘプト-5-エン-2-カルボン酸69g (0.5mol)とピリジン118.5g (1.5mol)及びt-ブタノール74g (1.0mol)を仕込み、フラスコ内を窒素ガス置換した後、60℃に加熱し攪拌溶解させた。次いで、同温度を保ちながら、p-トルエンスルホンクロライド190g (1.0mol)をジメチルアセトアミド204gに溶解した溶液を1.5hrかけて滴下し、その後さらに同温度で2hr攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物にトルエン204g、水204gを加え、攪拌後水層を分液除去する。次に、残った油層に16%NaOH水溶液102g

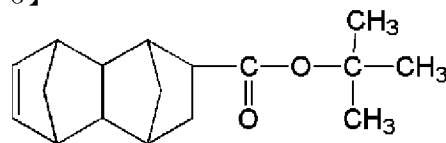
を加え、更に水を追加添加して攪拌した後、水層を分液除去する。得られた油層中のトルエン等を減圧蒸留によって留去することにより、目的物のビスクロ(2, 2, 1)ヘプト-5-エン-2-カルボン酸t-ブチルエステル78gを純度99.5% (ガスクロマトグラフィー分析)の微黄色液体として得た。(原料カルボン酸に対する収率80%)

【0031】

【実施例2】テトラシクロドデセンカルボン酸t-ブチルエステルの製造

【0032】

【化10】



式5

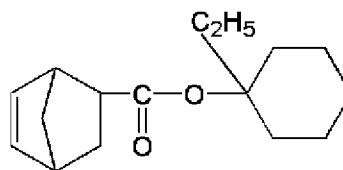
【0033】攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流コンデンサーを備えた2Lの四ツ口フラスコに、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセ-8-エン-3-カルボン酸を102g (0.5mol)と、ピリジン118.5g (1.5mol)及びt-ブタノール74g (1.0mol)を仕込み、フラスコ内を窒素ガス置換した後、60℃に加熱し、攪拌溶解させた。次いで、同温度を保ちながらp-トルエンスルホンクロライド190g (1.0mol)をジメチルアセトアミド204gに溶解した溶液を1.5hrかけて滴下し、その後、さらに同温度で2時間攪拌し、目的物を含む反応混合物を得た。反応終了後、得られた反応混合物にトルエン204g、水204gを加え、1時間攪拌した後、水層を分液除去する。次に、残った油層に16%NaOH水溶液102gを加え、更に水を追加添加して攪拌した後、水層を分液除去する。得られた油層中のトルエン等を減圧蒸留で留去することにより、目的物のテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセ-8-エン-3-カルボン酸t-ブチルエステル111gを純度99.3% (ガスクロマトグラフィー分析)の微黄色液体として得た。(原料カルボン酸に対する収率85%)

【0034】

【実施例3】ノルボルネンカルボン酸-エチルシクロヘキシルエステルの製造

【0035】

【化11】



式6

【0036】攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流コンデンサーを備えた2 Lの四ツ口フラスコにビスクロ

(2, 2, 1)ヘプト-5-エン-2-カルボン酸19.3 g (1.4モル)と1-エチルシクロヘキサノール215 g (1.68モル)及びN、N-ジメチルアセトアミド58 gを仕込み、フラスコ内を窒素ガス置換した後、55℃に加温し攪拌溶解させた。次いで、同温度を保ちながら、p-トルエンスルホニルクロライド320.4 g (1.68モル)をピリジン320 gに溶解した溶液を3時間かけて滴下し、その後さらに同温度で一晩攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物にトルエン580 g、水590 gを加え、攪拌後水層を分液除去し、次に、残った油層に16%NaOH水溶液420 gを加え、更に水を追加添加して攪拌した後、水層を分液除去する。得られた油層中のトルエン等を減圧蒸留によって留去することにより目的物のビスクロ(2, 2, 1)ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-1-エチルシクロヘキサニルエステル243 gを純度98.8% (液体クロマトグラフィー分析)の微黄色液体として得た。

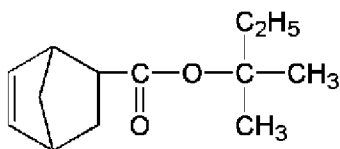
(原料カルボン酸に対する収率68.1%)

【0037】

【実施例4】ノルボルネンカルボン酸-t-ペンチルエステルの製造

【0038】

【化12】



式7

【0039】攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流コンデンサーを備えた5 Lの四ツ口フラスコにビスクロ

(2, 2, 1)ヘプト-5-エン-2-カルボン酸55.3 g (4.0モル)とt-ペンチルアルコール425 g (4.82モル)及びN、N-ジメチルアセトアミド165.6 gを仕込み、フラスコ内を窒素ガス置換した後、60℃に加温し攪拌溶解させた。次いで、同温度を保ちながら、p-トルエンスルホニルクロライド915.4 g (4.8モル)をピリジン915 gに溶解した溶液を4時間かけて滴下し、その後さらに同温度で一晩攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物に水1660 gを加え、攪拌後水層を分液除去し、次に、残った油層に16%NaOH水溶液600 gを加え、更に水を追加添加して攪拌した後、水層を分液除去する。得られた油層を減圧蒸留によって留去することにより目的物のビスクロ(2, 2, 1)ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-t-ペンチルエステル709 gを純度99.1% (ガスクロマトグラフィー分析)の無色透明液体として得た。(原料カルボン酸に対する収率85.3%)

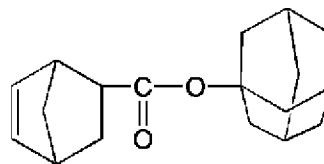
(原料カルボン酸に対する収率85.3%)

【0040】

【実施例5】ノルボルネンカルボン酸-アダマンチルエステルの製造

【0041】

【化13】



式8

【0042】攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流コンデンサーを備えた1 Lの四ツ口フラスコにビスクロ

(2, 2, 1)ヘプト-5-エン-2-カルボン酸3.9 g (0.028モル)と1-アダマンタノール4.5 g (0.0296モル)、N、N-ジメチルアセトアミド1.2 g及びピリジン6.6 gを仕込み、フラスコ内を窒素ガス置換した後、60℃に加温し攪拌溶解させた。次いで、同温度を保ちながら、p-トルエンスルホニルクロライド5.6 g (0.0294モル)をピリジン6.6 gに溶解した溶液を1.5時間かけて滴下し、その後さらに同温度で一晩攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物にトルエン30 g、水30 gを加え、攪拌後水層を分液除去し、次に、残った油層に16%NaOH水溶液2.1 gを加え、更に水を追加添加して攪拌した後、水層を分液除去する。得られた油層中のトルエン等を減圧蒸留によって留去し、その残留物をメタノールで晶析することにより、目的物のビスクロ(2, 2, 1)ヘプト-5-エン-2-カルボン酸-1-アダマンチルエステル5.3 gを純度92.3% (液体クロマトグラフィー分析)の白色結晶として得た。(原料カルボン酸に対する収率64.4%)

【0043】

【実施例6】安息香酸t-ブチルエステルの製造：攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流コンデンサーを備えた1 Lの四ツ口フラスコに安息香酸12.2 g (0.1モル)とt-ブチルアルコール8.9 g (0.12モル)、N、N-ジメチルアセトアミド3.7 gを仕込み、フラスコ内を窒素ガス置換した後、60℃に加温し攪拌溶解させた。次いで、同温度を保ちながら、p-トルエンスルホニルクロライド22.9 g (0.12モル)をピリジン22.2 gに溶解した溶液を1時間かけて滴下し、その後さらに同温度で2時間攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物に水50 gを加え、攪拌後水層を分液除去し、次に、残った油層に16%NaOH水溶液12 gを加え、更に水を追加添加して攪拌した後、水層を分液除去した。得られた油層を減圧蒸留し、その残留物をメタノールで晶析することにより、目的物の安息香酸t-ブチルエステル13.3 gを純度98.7% (ガスクロマトグラフィー分析)の白色結晶として得た。(原料安息香酸に対する収率74.9%)

【0044】

【実施例7】プロピオン酸ｔ－ブチルエステルの製造；
 攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流コンデンサーを備
 えた1 Lの四ツ口フラスコにプロピオン酸7.4 g
 (0.1モル)とｔ－ブチルアルコール8.9 g (0.
 12モル)、N、N－ジメチルアセトアミド2.2 gを
 仕込み、フラスコ内を窒素ガス置換した後、60℃に加
 温し攪拌溶解させた。次いで、同温度を保ちながら、p
 ートルエンシルホニルクロライド22.9 g (0.12
 モル)をピリジン22.2 gに溶解した溶液を1時間か
 けて滴下し、その後さらに同温度で2時間攪拌した。反
 応終了後、得られた反応混合物に水50 gを加え、攪拌
 後水層を分液除去し、次に、残った油層に16% NaO
 H水溶液12 gを加え、更に水と4.4%塩酸水を追加
 添加して攪拌した後、水層を分液除去した。残った油層

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷ 識別記号
 // C 07 B 61/00 3 0 0

(72) 発明者 川野 誠司
 和歌山県和歌山市小雑賀二丁目5番115号
 本州化学工業株式会社社内総合研究所内

を更に水洗し、水層を分液除去して、得られた油層を、
 減圧蒸留し、目的物のプロピオン酸ｔ－ブチルエステル
 6.1 gを純度99.9% (ガスクロマトグラフィー分
 析)の透明液体として得た。(原料プロピオン酸に対す
 る収率46.9%)

【0045】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、出発原料の
 モノカルボン酸と3級アルコールより、工業的に実施容
 易な反応条件で、1工程の反応で各種のモノカルボン酸
 3級－アルキルエステルを製造することが出来る。ま
 た、原料及び生成物共に熱的に安定な化合物であり、反
 応条件も、熱分解を起こすことのない穏和な条件であ
 り、工業的に容易に、高純度、高収率でモノカルボン酸
 3級－アルキルエステルを製造することができる。

F I テーモート* (参考)
 C 07 B 61/00 3 0 0

(72) 発明者 塩見 泰一
 和歌山県和歌山市小雑賀二丁目5番115号
 本州化学工業株式会社社内総合研究所内
 F ターム(参考) 4H006 AA02 AC48 BA51 BE55 BJ20
 BJ30
 4H039 CA66 CD10 CD30